





**THERMOPLASTISCHER FORMLING UND VERFAHREN ZU DESSEN
HERSTELLUNG****Publication number:** FR2158422 (A1)**Publication date:** 1973-06-15**Inventor(s):****Applicant(s):** ALLIED CHEM**Classification:****- international:** C08L77/00; B29C70/00; B32B27/34; C08J5/04; C08K7/14;
C08L67/00; C08L77/00; B29C70/00; B32B27/34; C08J5/04;
C08K7/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08G41/00; B29D3/00;
C08G51/00**- European:** B29C70/00; C08J5/04**Application number:** FR19720038672 19721031**Priority number(s):** US19710194469 19711101**Also published as:** FR2158422 (B1) DE2253048 (A1) IT975423 (B) JP48052844 (A) JP56033428 (B)

Abstract not available for FR 2158422 (A1)

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2.158.422**
À utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.
②1 N° d'enregistrement national **72.38672**
À utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'IN.P.I.

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- ②2 Date de dépôt 31 octobre 1972, à 16 h 13 mn.
④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 24 du 15-6-1973.
- ⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 g 41/00//B 29 d 3/00; C 08 g 51/00.
- ⑦1 Déposant : Société dite : ALLIED CHEMICAL CORPORATION. Constituée selon les lois de
l'État de New York, USA, résidant aux États-Unis d'Amérique.
- ⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1
- ⑦4 Mandataire : Cabinet Chereau et Cabinet Rodes réunis, Conseils en brevets d'invention,
107, boulevard Péreire, 75017 Paris.
- ⑤4 Masses composites de polyamides à renforcement par des fibres de verre longues et leur
procédé de formage.
- ⑦2 Invention de :
- ③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
1er novembre 1971, n. 194.469 aux noms de Leon Segal et Hendrikus J. Oswald.*

La présente invention se rapporte à des articles thermoplastiques conformés. Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à une feuille composite se composant essentiellement de polyamides à poids moléculaires relativement faibles, par exemple des polymères de nylon 6 (ϵ -polycaprolactame) qui sont renforcés par des fibres de verre longues, avec ou sans produit de charge particulière supplémentaire. Il est très avantageux d'avoir une feuille à faible prix de revient qui peut être conformée en articles de géométrie souhaitée, dans un dispositif de conformation qui n'a pas besoin d'être chauffé mais plutôt qui peut être employé à la température ambiante.

Il est bien connu que de nombreux polymères thermoplastiques peuvent être formés aux températures ambiantes au moyen de diverses techniques de formage de métaux en feuille, tels que l'emboutissage profond, le formage par étirage, l'étampage, etc.... Ces procédés de formage à froid des feuilles sont économiquement très intéressants parce qu'il est possible d'obtenir des taux de production rapides, par exemple des taux qui dépassent un article par seconde ou même plus. Malheureusement, les produits préparés par les techniques antérieures présentent des déficiences de leurs propriétés, à savoir une faible température de distorsion thermique, une mauvaise stabilité dimensionnelle sous une charge, une tendance aux craquelures ou aux fissurations sous tension, un faible module et une faible résistance, etc.... En conséquence, le potentiel pour une large gamme d'applications d'utilisations finales jusqu'à présent a été sévèrement limité.

On a fait de nombreuses tentatives pour surmonter ces problèmes en modifiant le procédé ou la construction des feuilles sans affecter essentiellement le taux de production (ou le temps de séjour dans le moule). Par exemple, on sait qu'on peut améliorer la température de distorsion thermique, la résistance aux chocs et la performance globale de l'article conformé dans un procédé où des feuilles thermoplastiques préchauffées et renforcées par du verre sont conformées dans un moule froid. Cette technique n'a pas été considérée jusqu'à présent comme étant applicable sauf à des polymères amorphes, tels que le chlorure de polyvinyle et un copolymère styrène-acrylonitrile, et seulement à des polymères cristallins ayant un poids moléculaire très élevé, c'est-à-dire une viscosité élevée de masse fondue, tels que le polypropylène.

Tous ces polymères présentent une viscosité de masse fon-

due élevée unique, à leur point de ramollissement, et ne s'écrouleront pas sous leur propre poids. Lorsqu'on exerce une pression extérieure, leurs valeurs spécifiques de viscosités de masse fondue à leurs points de ramollissements sont les suivantes : chlorure de polyvinyle 10^{13} poises à 87°C et 3×10^5 poises à 150°C ; copolymère styrène-acrylonitrile 10^{13} poises à 100°C et 2×10^5 poises à 200°C ; polypropylène 2×10^6 poises à 175°C et 7×10^5 poises à 200°C . Ce sont des valeurs représentatives de qualités commerciales des polymères indiqués. C'est cette viscosité de masse fondue élevée unique qui permet le transfert dans la presse de formage à froid des feuilles polymères renforcées sans perdre leur cohésion.

Le renforcement de matières polymères synthétiques avec des fibres de verre est également connu. Des articles préparés à partir de ces polymères, ayant du verre comme produit de charge, trouvent de nombreuses utilisations qui profitent du rapport élevé résistance/poids qui résulte de la combinaison synergique des fibres de verre et de la matière plastique. Pour obtenir les plus grands avantages de la masse composite résine-fibres, il est nécessaire de rendre optima cette densité d'énergie d'adhérence à l'interface résine-fibres. Le procédé le plus direct pour rendre optima cette densité d'énergie d'adhérence consiste à rendre maxima l'adhérence de la résine liquide aux fibres solides et ainsi de minimiser simultanément la teneur en vides à l'interface. L'adhérence fibres-résine peut être rendue maxima et la teneur en vides peut être minimisée en diminuant la tension superficielle de la résine liquide ou en maintenant un angle de contact interfacial minimum.

Le problème d'une résine à faible tension superficielle dans le passé a été généralement circonscrit par l'utilisation d'appâts pour le verre ou d'agents de couplage. Ces agents de couplage sont chimiquement bifonctionnels et forment un pont à liaison chimique entre la surface des fibres de verre et la matrice de résine. Alors que ces agents de couplage sont importants dans le système composite fibres de verre-résine, le problème du mouillage interfacial ou de l'adhérence est néanmoins critique. On a indiqué qu'un contact moléculaire intime vrai des deux phases sans réaction chimique en surface est suffisant pour produire une masse composite à liaison efficace. Cependant, cette liaison d'interface complète ne peut pas, en fait, être obtenue et, de ce fait, la liaison chimique est en fait importante.

Un mouillage complet en surface est également important pour limiter le nombre de microvides nocifs inhérents à tous les systèmes verre-résine. Des évaluations microscopiques, par exemple, ont montré qu'il y a jusqu'à 10^7 à 10^9 microvides pour 15 cm^3 de résine du commerce, ce qui équivaut à 3 à 5 % en volume de ces produits. Les vides et les occlusions sont des régions de concentration de tensions et encouragent l'amorçage et la propagation de microcraquelures ou de microfissures et ainsi provoquent la rupture par séparation à la limite fibres-résine. La formation de vides le long de la surface de fibres est augmentée lorsque l'angle de contact ou la tension superficielle de la résine est augmenté. En fonction des paramètres d'ordinaire associés aux matières polymères, on a montré que la tension superficielle d'un polymère fondu augmentait lorsque la viscosité de masse fondue augmentait. Pour des polymères purs, la tension superficielle augmente en conséquence lorsque le poids moléculaire augmente. Ce comportement peut, bien sûr, être prédit par les principes fondamentaux de chimie physique, et les expériences ont montré que le nombre et la dimension des vides étaient réduits d'une manière importante lorsque la tension superficielle ou la viscosité de la phase résineuse est diminuée.

Cependant, en pratique, il n'a pas été pratique jusqu'à présent de diminuer le poids moléculaire en dessous de certaines valeurs élevées, puisque les propriétés mécaniques se dégradent lorsque le poids moléculaire est diminué. Spécialement pour des applications techniques ou de construction, où des propriétés telles qu'une résistance à la flexion élevée, une résistance aux chocs élevée, une résistance aux températures élevée et un faible fluage sont importantes, des polymères de poids moléculaires extrêmement élevés sont le plus souvent souhaitables.

Selon la présente invention, la tension superficielle inférieure de polymères à poids moléculaires inférieurs, du type polyamide, est utilisée avantageusement pour former des masses composites renforcées convenant à des applications techniques et de construction. L'utilisation de ces polymères à faibles poids moléculaires est également très avantageuse pour des raisons économiques, puisque ces matières peuvent souvent être produites avec un prix de revient inférieur à celui des polymères à poids moléculaires extrêmement élevés. En outre, des matières de déchets dégradés qu'on ne peut pas utiliser autrement dans de telles applications peuvent être employées et ceci s'ajoute aux aspects économiques avantageux.

Les matières composites décrites ici ont des propriétés mécaniques égales ou supérieures aux propriétés mécaniques de masses composites renforcées par des fibres de verre à poids moléculaires extrêmement élevés, mais utilisent à la place, en combinaison avec des
5 fibres de verre, des résines de polyamide à faible tension superficielle, à faibles poids moléculaires.

Selon la présente invention, la demanderesse a trouvé qu'un procédé à titre de variante pour atteindre l'objectif consistant à augmenter l'efficacité et la résistance de masses composites renforcées par des fibres, c'est-à-dire à diminuer la tension superficielle de la phase résineuse fluide, consiste à augmenter la
10 longueur du renforcement par les fibres de verre incorporées dans le polymère. L'efficacité de cette voie d'approche a été vérifiée à la fois expérimentalement et théoriquement. Une analyse du comportement à la traction de masses composites renforcées par des
15 fibres peut être utilisée pour montrer que théoriquement la résistance maxima serait obtenue pour des fibres de longueur infinie; par exemple des masses composites à filaments continus. Pour des fibres de plus courtes longueurs, il y a une certaine "longueur inefficace" à chaque extrémité de la fibre sur laquelle la fibre est tendue suivant une tension inférieure à la tension maxima de la fibre. Une telle longueur inefficace est une nécessité physique, puisque la tension de la fibre doit diminuer du maximum au centre d'une fibre longue ou au voisinage du centre jusqu'à zéro à l'ex-
20 trémité. Ainsi, des fibres longues sont des agents plus efficaces de support de charges que les fibres plus courtes, puisqu'une longueur inefficace serait un pourcentage plus faible de la longueur de renforcement total. Des tests ont démontré que, pour un système fibres de verre-résine époxy dans lequel des fibres de longueur inférieure à 13 mm sont utilisées, les fibres en cours de
25 traitement sont en fait tirées hors de la matrice résineuse, ce qui entraîne ainsi un abaissement substantiel de la résistance finale. Pour de tels systèmes, on a démontré qu'alors que des masses composites à filaments continus sont les plus efficaces par leur caractéristique de support de charges, les fibres de longueur de 5 cm à
30 13 cm ou plus ont plus de 90 % de l'efficacité de ces masses composites à fibres continues, des fibres d'une longueur de 13 mm possèdent approximativement 60 % de la résistance de masses composites à fibres continues, tandis que des fibres de 5 mm donnent des
35 masses composites qui peuvent avoir moins de 40 % de la résistance
40

de masses composites à fibres continues. Il est évident qu'une relation analogue s'applique pour d'autres systèmes de résines renforcées par du verre.

- Bien qu'en théorie le comportement mécanique amélioré de compositions incorporant des fibres de verre relativement longues
- 5 semble apparent, il n'a pas été utilisé en pratique parce que l'utilisation de fibres longues n'est pas généralement compatible avec des techniques de production classiques, par exemple des moula-
- 10 ges par injection ou l'extrusion, qui ne conviennent pas au traitement de matières renforcées par des fibres extrêmement longues.
- De ce fait, le renforcement fibreux utilisé avec ces techniques de traitement bien nécessairement utilise des fibres courtes, par exem-
- 15 ple des fibres d'une longueur de 3,2 mm à 6,4 mm ou plus courtes. L'utilisation de fibres beaucoup plus longues dans des machines de moulage par injection ou des dispositifs d'extrusion entraînerait
- une rupture des fibres à des longueurs très courtes et n'est, en
- 20 conséquence, pas possible pour des raisons mécaniques, bien qu'elle soit souhaitable pour des propriétés de résistance. La présente invention décrit un procédé dans lequel le renforcement par des fi-
- bres de verre de longueur extrêmement grande, c'est-à-dire 5 cm ou
- davantage, peut renforcer les résines à faibles poids moléculaires
- décrites précédemment et peut être traité par une technique de traitement extrêmement rapide.

- C'est une partie intégrante de la présente invention selon laquelle le renforcement fibreux doit être présent suivant des
- 25 longueurs de 5 cm ou plus, afin de compenser les propriétés mécaniques inférieures et la résistance à la cohérence inférieure des résines de polyamide à faibles poids moléculaires et afin de former une structure de renforcement cohérente durant le stade de préchauffage du présent procédé de traitement.

- 30 Une des caractéristiques unique de la présente invention réside dans l'utilisation de résines de polyamide à faibles poids moléculaires qui, jusqu'à présent, n'ont pas été employées pour former des objets utilisables par n'importe quel procédé de traitement standard de matières thermoplastiques. Dans le passé, ces ré-
- 35 sines n'ont été utilisées que comme adhésifs, comme produits d'é-tanchéité, comme revêtements et analogues, où leur viscosité faible de masse fondue, et, en conséquence, leur faible tension superficielle étaient utilisées avantageusement. Dans la présente inven-
- 40 tion, des polyamides avec leurs faibles poids moléculaires ou leurs

faibles viscosités de masse fondue, ou d'une manière équivalente, leurs faibles tensions superficielles, sont utilisées pour obtenir une interaction polymère-fibres fortement efficace. Egalement, par suite d'une faible viscosité, ces polymères ont un meilleur mouillage et des teneurs en vides inférieures dans le produit fini. La technique de traitement rapide permise avec ces polyamides est employée pour conformer ces masses composites thermoplastiques sans rupture des fibres, et c'est une partie intégrante des avantages de la présente invention puisque l'utilisation des matières décrites ici dépend de ce procédé de traitement et en est inséparable.

Selon la présente invention, on prévoit un procédé qui permet l'utilisation de polymères semi-cristallins à faibles poids moléculaires, à fusion élevée, du type polyamide, ayant d'excellentes propriétés à hautes températures dans une opération d'étampage dans un moule froid. La présente invention permet l'utilisation de polymère qui est en dessous de la qualité standard commerciale du type fibre ou moulage, ou bien l'utilisation de qualité commerciale dont la viscosité a été réduite jusqu'à celle de polymères ayant une viscosité faible ou une fluidité élevée à une température légèrement supérieure (10°C) à leur point de fusion ou de ramollissement. Par exemple, la viscosité de polycaprolactame de qualité fibre est approximativement $1,8 \times 10^3$ poises à 240°C . La résine de polyamide s'égoutterait ordinairement à partir du renforcement de verre mentionné ci-dessus et la feuille renforcée s'affaîsserait et perdrait toute sa cohésion durant le stade de préchauffage extérieur, avant qu'elle ne puisse être insérée dans la presse pour l'étampage dans un moule froid afin de former un article conformé. Selon la présente invention, la cohésion de la feuille préchauffée peut être conservée en utilisant une phase fibreuse non tissée, par exemple un tapis non tissé, une étoffe tissée, des fibres entrelacées, ou des fibres de verre longues agglomérées maintenues ensemble par des liants résineux adhésifs ou liées mécaniquement par couture. Ceci s'oppose à un renforcement par des fibres courtes tailladées qui ne possèdent pas de résistance structurale cohérente intégrale. La résine de polyamide, lorsqu'elle est chauffée au-dessus de son point de ramollissement, est conservée par tension superficielle entre des interstices du tapis non tissé ou tissé de renforcement et par action capillaire entre les fibres formant les torons de verre.

Cette interaction efficace polymère-fibres est obtenue

par suite des viscosités de masses fondues extrêmement faibles des résines de polyamide à faibles poids moléculaires. Par exemple, un polycaprolactame à poids moléculaire de 7.000 a une faible viscosité de masse fondue au cisaillement (c'est-à-dire maxima) égale à 200 poises à 250°C et à 80 poises à 275°C. On voit ainsi que la présente invention permet l'utilisation de cette résine à poids moléculaire extrêmement faible, même si sa viscosité de masse fondue est bien inférieure à celle de la résine de qualité fibre. En plus de l'adhérence améliorée d'interphase et du mouillage amélioré obtenus en utilisant les polyamides à faibles poids moléculaires, le faible poids moléculaire de la polyamide conduit à la fois à des vitesses de cristallisation supérieures et à des niveaux supérieurs de cristallinité finale qui sont des caractéristiques souhaitables de la présente invention, car un développement prématuré de la cristallinité entraîne un aspect rigide initial plus grand, qui requiert le temps de séjour nécessaire dans la presse de conformation.

Alors qu'on peut s'attendre aux caractéristiques souhaitables de résines de polyamides à faibles poids moléculaires, ces polymères n'ont au préalable jamais été employés pour former des moulages à grande résistance par suite des inconvénients inhérents et des caractéristiques peu souhaitables de ces polymères, tels qu'une fluidité de masse fondue extrêmement élevée et une diminution de la résistance du polymère solidifié. C'est un objet spécifique de la présente invention d'utiliser des polymères de ce genre en combinaison avec le renforcement fibreux cohérent décrit ci-dessus, pour former une matière composite qui présente toutes les caractéristiques souhaitables des résines à faibles poids moléculaires, par exemple qui peut être conformée dans un moule qui n'est pas chauffé, mais dans lequel on profite des caractéristiques peu souhaitables afin d'obtenir des propriétés physiques, par exemple des résistances relativement supérieures, qu'on pouvait obtenir jusqu'à présent seulement avec des résines à poids moléculaires relativement élevés. L'exploitation des inconvénients des matières, ainsi que des avantages des matières est possible par suite de la nature du procédé de formage qui fait partie intégrante de la présente invention.

Un procédé à titre de variante utilisant la masse composite mentionnée ci-dessus consiste à former une structure stratifiée dans laquelle au moins une des couches se compose de feuille de polyamide non chargée ou chargée par un minéral, ou de polymère-

res autres que les polyamides, qui peuvent être liés de manière adhésive au substrat chargé de fibres.

La présente invention sera maintenant décrite en relation avec le dessin ci-joint dans lequel les résultats portés sur un graphique illustrent, à titre d'exemple, un procédé de réduction du poids moléculaire de polyamide du commerce, de qualité fibre, jusqu'au niveau préféré de la présente invention. Spécifiquement, l'addition de l'acide sébacique à de l' ϵ -polycaprolactame à poids moléculaire élevé pour effectuer la réduction du poids moléculaire lors du mélange à l'état de masse fondue est présentée graphiquement. On porte en abscisses le pourcentage en poids d'acide sébacique ajouté et, en ordonnées, le poids moléculaire moyen en poids.

Les feuilles thermoplastiques chargées par des fibres de verre selon la présente invention sont préparées à partir de polymères de polyamide thermoplastiques semicristallins. Des articles produits à partir de ces polyamides renforcées par des produits de charge et par des fibres de verre ou renforcées par du verre montrent bien les excellentes caractéristiques aux températures élevées, permettant leur utilisation pour un grand nombre d'applications techniques et de construction.

Le terme "polyamide", utilisé dans la mise en pratique de la présente invention, est destiné à comprendre des polymères synthétiques à longue chaîne qui ont des groupes amides se reproduisant régulièrement, en tant que partie solidaire de la chaîne de polymère principal et, de ce fait, ils comprennent des copolymères amide-ester. Des polyamides convenables peuvent être préparées par polymérisation de monomère bifonctionnel ou, d'une manière équivalente, de son lactame cyclisé (par exemple l'acide ϵ -aminocaproïque ou le caprolactame, respectivement) ou par réaction d'une paire conjuguée de monomères, par exemple d'une diamine et d'un acide dicarboxylique (par exemple l'hexaméthylènediamine et l'acide adipique).

Un polylactame convenable peut être produit par polymérisation de lactames monomères ayant la formule :



dans laquelle R_1 est un groupe alkylène ayant 3 à 12 (ou davantage) atomes de carbone, de préférence 5 à 12 atomes de carbone. Un monomère préféré est l' ϵ -caprolactame ayant 5 atomes de carbone dans le

groupe alkylène. Les lactames monomères en plus de l' ϵ -caprolactame comprennent la pyrrolidone, la pipéridone, le valérolactame, le caprylactame, le laurylactame, etc.... On comprend également des copolymères de deux (ou davantage) des lactames monomères indiqués

5 ci-dessus ou de lactames semblables. Des polyamines convenables utiles dans la polymérisation de polyamides comprennent la propane-diamine, l'hexaméthylènediamine, l'octaméthylènediamine, etc.... Des acides polycarboxyliques convenables comprennent des acides tels que l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide

10 sébacique, l'acide dodécanedioïque, etc.... On comprend également des copolymères ou des polymélanges de polyamides des deux catégories indiquées ci-dessus.

La polyamide utilisée dans le procédé de la présente invention, de préférence le polycaprolactame ou nylon 6, peut avoir

15 un poids moléculaire moyen en poids de 3.000 à 25.000. Ceci s'oppose aux polyamides normalement utilisées dans des opérations de fabrication de fibres, de films et de moulages qui ont des poids moléculaires moyens en poids dans la gamme de 30.000 à 50.000. Ces polymères à faibles poids moléculaires peuvent être obtenus soit par

20 polymérisation limitée des lactames mentionnés ci-dessus, ou des polyamides et des acides polycarboxyliques mentionnés, soit par n'importe laquelle des diverses opérations de dégradation contrôlée réalisées sur des polymères à poids moléculaires supérieurs ou par dégradation mécanique. Des polymérisations limitées peuvent être ob-

25 tenues en contrôlant les conditions de réaction telles que le temps, la température ou les rapports des monomères. Une dégradation contrôlée peut être obtenue par réaction d'une polyamide à poids moléculaire élevé avec de l'eau (par exemple dégradation par hydrolyse) ou par réaction d'une polyamide à poids moléculaire élevé avec un

30 excès de diamine ou d'acide dicarboxylique. Ces procédés sont bien connus des personnes expérimentées dans la technique.

Dans le graphique du dessin ci-joint, la réduction de poids moléculaire est obtenue en ajoutant de l'acide sébacique à un polycaprolactame à poids moléculaire élevé (bien que d'au-

35 tres polyamides puissent être substituées) d'un poids moléculaire moyen en poids à l'origine de 43.000. L'abaissement contrôlé de poids moléculaire peut être obtenu par mélangeage, à l'état de masse fondue, du polymère d'origine avec le diacide dans une extrudeuse. L'utilisation d'autres acides dicarboxyliques donne des rédu-

40 ctions qualitativement semblables de poids moléculaire. Le procédé

exact par lequel les polyamides à faibles poids moléculaires sont produites n'a pas d'effet appréciable sur l'utilisation du polymère selon la présente invention. En se référant au dessin ci-joint, on voit que l'addition de 2,5 g d'acide sébacique à 100 g d'ε-caprolactame d'un poids moléculaire moyen en poids de 43.000, suivie du mélangeage à l'état de masse fondue (c'est-à-dire réaction) entraînera une polyamide de poids moléculaire égal à 24.000, soit 55,8 % du poids d'origine. L'addition de 5,0 g d'acide sébacique à 100 g d'ε-caprolactame d'origine entraîne un produit d'un poids moléculaire de 14.000. Le taux de réduction du poids moléculaire est sensiblement réduit lors de l'addition de plus d'environ 15 % d'acide sébacique. On se référera à ces chiffres à nouveau dans les exemples.

Dans les utilisations normales, la dégradation (c'est-à-dire l'abaissement de poids moléculaire) qui peut se produire durant les opérations normales de formage de fibres ou de films du produit dit nylon 6 est considérée comme étant fortement nocive pour le produit fini. Dans le produit dit nylon 6, comme avec d'autres polymères en général, on s'attend d'ordinaire à ce qu'un certain nombre de propriétés mécaniques, comprenant la durée d'utilisation par flexion, la résistance à la traction et l'allongement par traction, ainsi que la résistance aux chocs, diminuent lorsque le poids moléculaire du polymère diminue. En particulier avec le nylon 6, l'abaissement du poids moléculaire moyen en poids en dessous de 20.000 à 25.000 a jusqu'à présent entraîné des polymères qui ne pouvaient pas être formés en objets utiles par suite de leur aspect cassant extrême (faible résistance) et de leur grande fluidité (difficulté de traitement). Cependant, en relation avec la présente invention, même du nylon 6 à poids moléculaire inférieur à celui considéré jusqu'à présent comme utile, peut être employé en combinaison avec la phase de fibre de renforcement, telle que décrite ici, pour produire des articles moulés ou conformés à grande résistance et ayant des propriétés physiques avantageuses. En outre, la viscosité extrêmement faible de ces polymères permet une imprégnation complète des torons de fibres de verre par le polymère fondu et entraîne des propriétés renforcées de la masse composite. D'une manière importante, le produit résultant ne contient pas, à un degré remarquable, le grand nombre de microvides emprisonnés qui sont inhérents à la fabrication de masse composite produite par l'imprégnation de renforcement fibreux par des résines visqueuses à poids

moléculaires élevés. L'élimination de ces vides est reconnue comme étant un facteur principal de l'amélioration des propriétés des masses composites renforcées par des fibres.

Un autre avantage de l'utilisation des polymères à faibles poids moléculaires en combinaison avec un renforcement par des fibres longues est que la vitesse rapide de cristallisation et le degré élevé de cristallinité obtenue entraînent un produit ayant de nombreuses propriétés souhaitables. Parmi les propriétés de ces polymères cristallins, il y a l'excellente résistance aux solvants à des températures élevées, l'aspect rigide amélioré et l'excellente résistance aux chocs à toutes les températures. Ces améliorations de propriétés ne pouvaient pas être espérées avec des matières semblables renforcées avec des fibres courtes ou avec des masses composites non cristallines renforcées par des fibres longues. En outre, comme on l'a montré, la faible viscosité de ces polymères à faibles poids moléculaires ne permettrait pas d'ordinaire la fabrication en articles conformés par le procédé de la présente invention, à moins que les compositions de polymères ne soient d'abord stabilisées avec un renforcement par des fibres longues pour leur prêter un support, tel que décrit ici.

La proportion de polymère dans la composition peut varier dans des limites assez larges. Cependant, en général, des pourcentages en poids, basés sur la composition totale, d'environ 30 % à 80 %, et de préférence 35 % à 75 %, sont employés.

L'expression "fibres de verre", telle qu'utilisée ici, est destinée à être employée dans un sens large pour comprendre une étoffe de verre, ainsi que des fibres individuelles continues, plus particulièrement connues sous le nom de filaments, et qui ont une longueur supérieure à 25 mm et, de préférence, une longueur comprise entre environ 3,2 cm et environ 7,6 cm ; des groupes de torons tordus, plus particulièrement connus sous le nom de filés ou de fils ; des groupes de torons non tordus ou légèrement tordus, généralement repliés en boucles les uns sur les autres, plus particulièrement connus sous le nom de boudinage (roving) ; des longueurs discontinues de fibres plus particulièrement connues sous le nom de fibres en brins, qui peuvent être filées en fil, en toron tordu, en ruban, en boudinage (roving) ou en filé.

En outre, on peut utiliser des boudinages, des filés ou des torons de verre non tissés discontinus et liés mécaniquement. Le procédé de liaison mécanique peut être par "aiguillage", c'est-

à-dire couture avec du verre, ou par dépôt des fibres de verre longues de manière à former un tapis stable emmêlé. On suppose que tout le renforcement en verre ou un autre renforcement fibreux utilisé en relation avec la polyamide passe par toutes les opérations ordinaires d'apprêt ou de prétraitement, comme cela est bien connu des personnes expérimentées dans la technique.

Les compositions comprenant des feuilles de polycaprolactame comme matrice et des fibres de verre et/ou des fibres de verre, des fibres de graphite ou des combinaisons de fibres de verre et des fibres de graphite avec de l'amiante ou autre produit de charge minéral ont de bonnes propriétés. La quantité de renforcement fibreux dans la composition peut varier dans une large gamme, c'est-à-dire généralement d'environ 75 % à 10 % et, de préférence, 60 % à 15 %, en se basant sur le poids de la composition totale.

Des matières de charge en quantités allant de 1 % jusqu'à environ 50 %, et de préférence d'environ 10 % à 40 %, peuvent être employées d'une manière utile ici, en relation avec les polymères d'amide renforcés par du verre. Ces produits de charge peuvent être choisis parmi un grand nombre de minéraux, de métaux, d'oxydes métalliques, de matières siliceuses comprenant des fibres de verre courtes, c'est-à-dire 1,3 mm ou plus courtes, des sels métalliques ou leurs mélanges. Ces produits de charge peuvent, d'une manière facultative, être traités avec divers agents de couplage ou divers produits favorisant l'adhérence, comme cela est bien connu des personnes expérimentées dans la technique. Des propriétés physiques avantageuses sont obtenues si la matière de charge a un module d'Young de 7×10^5 kg/cm² ou plus, et au moins un module d'Young deux fois plus grand que celui de la polyamide. Des exemples de produits de charge compris dans ces catégories sont l'alumine, les hydrates d'aluminium, le feldspath, l'amiante, les carbonates de calcium, le noir de carbone, le quartz et d'autres formes de silice, la kaolinite, la bentonite, le grenat, la saponite, la bédellite, l'oxyde de calcium, la chaux, etc....

Les produits de charge indiqués ci-dessus ne sont donnés que comme exemples et ne sont pas destinés à limiter le domaine des produits de charge qui peuvent être utilisés dans la présente invention. Il doit être aussi évident que le même mécanisme qui permet une interaction interfaciale résine-fibres fortement efficace, c'est-à-dire celle résultant des faibles viscosités de masse fondue et des faibles tensions superficielles des polymères à faibles poids

moléculaires, entraînera également une interaction améliorée polymère-produit de charge et, de ce fait, une augmentation d'adhérence entre ces deux phases différentes. Des agents favorisant l'adhérence ou des agents de couplage peuvent être, bien sûr, également utilisés sur les phases fibreuses et les phases de produit de charge particulière.

On trouve que tous les systèmes utilisant des polyamides à faibles poids moléculaires comme résines de matrice, qui forment l'objet de la présente invention, présentent d'excellentes propriétés telles qu'une résistance aux chocs et une résistance à la flexion plus grande et une température de distorsion thermique sensiblement plus élevée que l'on ne peut pas obtenir par des masses composites thermoplastiques renforcées, à faibles poids moléculaires, connues jusqu'à présent dans la technique antérieure.

Pour des applications techniques, de construction et des applications mécaniques soumises à de lourdes charges, les propriétés de résistance d'importance particulière sont la résistance à la flexion, la résistance à la traction, ainsi que le module de flexion et de traction, et la résistance aux chocs. Pour de nombreuses applications, il est nécessaire que non seulement une de ces propriétés soit améliorée mais qu'une combinaison de propriétés soit améliorée. Pour les applications mentionnées ci-dessus, où les utilisations finales, telles que des panneaux de construction, des composants d'automobiles et des enveloppes d'équipement doivent être considérées, un paramètre de sélection convenable est l'indice de résistance. En général, plus l'indice de résistance d'une composition est élevé, plus cette composition est valable pour diverses utilisations mentionnées ci-dessus.

L'indice de résistance est le produit de la résistance aux chocs Izod avec entaille et du carré de la résistance à la flexion. On s'y réfèrera ici par la notation S^2I et ces unités sont $m.kg^3.cm^{-5}$. Les polyamides renforcées à poids moléculaires élevés, telles que le polycaprolactame, sont caractérisées par des valeurs de S^2I d'au moins 7.980 - 10.640 $m.kg^3.cm^{-5}$ et par un module de flexion d'au moins $1,75 \times 10^4 kg/cm^2$. Des niveaux minima préférables pour S^2I et le module de flexion sont respectivement 13.300 et $2,1 \times 10^4$. Toutes les résistances sont mesurées selon les exigences ASTM. Pour de nombreuses compositions préférées décrites ici, les valeurs de S^2I seront de 2 à 4 fois plus grandes que celles pour les compositions préalablement connues dans la technique.

Diverses techniques de traitement peuvent être utilisées dans la préparation des feuilles composites renforcées selon la présente invention. Des feuilles plastiques peuvent être extrudées séparément et puis placées dans un certain nombre de couches de tapis de verre-feuille plastique alternantes qui sont complètement fondues sous la chaleur et la pression. De la poudre ou des boulettes de matière plastique peuvent être dispersées dans des couches de tapis de verre non tissés ou de fibres de verre lâches et fondues sous la chaleur et la pression, ou bien un système de calandrage ou une chaîne d'extrusion-stratification en continu peut être utilisée pour produire une feuille composite sans fin, qui peut être coupée en longueur convenable .

La conformation de la feuille est réalisée par formage sous pression dans un moule comparativement froid. Avant la conformation, la feuille composite est préchauffée à l'extérieur du moule jusqu'à une température à peu près égale au point de ramollissement ou au-dessus. La feuille préchauffée est alors rapidement transférée au moule froid où la pression de conformation est appliquée. La rétention dans le moule est limitée à une durée de temps relativement brève, par exemple 1 - 30 secondes ou jusqu'à ce que la conformation se refroidisse suffisamment pour permettre à sa forme de se soutenir automatiquement. Le temps exact dans le moule est ainsi fonction de l'épaisseur partielle, de la complexité, de la température de préchauffage, de la température du moule et de la teneur en verre et/ou en produit de charge.

Les exemples suivants illustrent encore la présente invention. Les polycaprolactames décrits dans les exemples ont été testés à l'état "sec comme un os", c'est-à-dire que les échantillons étaient en équilibre avec une atmosphère d'une humidité relative de 0 %.

EXEMPLE 1

De l'ε-caprolactame d'un poids moléculaire moyen de 4.500 a été préparé en mélangeant du nylon 6 broyé, de qualité moulage, (10.000 g) avec de l'acide sébacique (1.000 g). Le poids moléculaire moyen en poids du nylon 6 d'origine a été déterminé à 43.000. Après basculage à l'état sec, ce mélange a été extrudé dans un extrudeur à vis standard de 25,4 mm et transformé en boulettes de 3,2 mm x 3,2 mm. Le poids moléculaire moyen en poids des boulettes a été déterminé (par des techniques standard de viscosité en solution diluée) à une valeur de 4.500. Les boulettes extrudées ont été complètement séchées et puis dispersées dans des couches de tapis

de verre non tissé, construits à partir de fibres tailladées discontinues d'une longueur minima de 5 cm. Sept couches de tapis de verre sont utilisées pour produire une feuille composée d'une épaisseur de 3,2 mm, dont le rapport en poids entre le polymère et le
5 verre est d'environ 60/40. Il est avantageux de distribuer le polymère entre les couches aussi uniformément que possible. La fusion de l'ensemble de sandwich peut être réalisée dans un moule sous compression sous une atmosphère d'azote sec à 255°C. L'étape finale de fusion est réalisée sous 11,2 kg/cm² pendant 5 minutes. Les
10 feuilles sont refroidies lentement dans la presse sous pression pour développer une cristallinité.

La conformation a été réalisée par une presse d'emboutissage profond qui avait une série de matrices à triple action, pour produire des coupelles cylindriques d'un diamètre de 12,7 cm. La
15 feuille renforcée par du verre a été préchauffée jusqu'à 250°C pendant 2 minutes dans un four à infrarouge. La feuille préchauffée a été estampée de manière classique avec la matrice à la température ambiante (23°C), à une exception près, c'est que le temps de séjour était de 8 secondes pour permettre à la partie conformée de
20 cristalliser dans le moule et de se refroidir en dessous de 130°C avant d'être retirée de la presse. La pression d'estampage était de 7 kg/cm². Les propriétés physiques ont été déterminées sur la partie ainsi obtenue en coupant des spécimens expérimentaux à partir de la coupelle conformée. Les propriétés obtenues sont présentées
25 dans le tableau 1. Toutes les propriétés mécaniques ont été obtenues dans des conditions expérimentales standard ASTM.

D'après le tableau 1, on voit que les propriétés mécaniques sont suffisamment supérieures pour permettre l'application de cette masse composite dans des structures de support, des panneaux
30 rigides, etc.... La résistance aux chocs et S²I sont exceptionnellement élevés. Une telle polyamide à faible poids moléculaire n'est pas normalement employée pour former des objets moulés pour la raison donnée précédemment, et on peut supposer que ces excellentes propriétés sont obtenues par suite du mode et de l'efficacité de
35 l'agent de renforcement et du procédé de formage.

EXEMPLE 2 - COMPARATIF

L'effet du renforcement par des fibres de verre longues sur les propriétés mécaniques de la polyamide renforcée a été examiné en mélangeant la polyamide avec des fibres de verre d'une
40 longueur de 3,2 mm dans un dispositif d'extrusion. On a utilisé du

nylon 6 ayant un poids moléculaire moyen en poids de 43.000, comme dans l'exemple 1. Les comparaisons de la masse composite de l'exemple 1 avec les matières standard à poids moléculaires élevés de cet exemple ont été réalisées pour assurer l'aspect convenable pour des applications de support de charges ou soumises à des conditions de travail sévères.

Le mélange de fibres de verre-nylon 6 a été moulé sous compression, comme dans l'exemple 1, en feuilles d'une épaisseur de 3,2 mm. Des tentatives pour conformer ces feuilles dans la presse d'étampage, telles que soulignées dans l'exemple 1, n'ont pas été couronnées de succès puisque la feuille composite renforcée par des fibres de verre courtes ne possédait pas de stabilité intégrale et, en fait, s'est désintégrée durant le mode opératoire de préchauffage. Le transfert d'une telle feuille chauffée à la presse de con-

formage n'était pas pratique.

Il était, en conséquence, nécessaire de réaliser les tests mécaniques sur ces feuilles renforcées par des fibres courtes à partir d'échantillons coupés à partir des feuilles plates initiales, moulées par compression. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Les excellentes propriétés mécaniques caractéristiques de ces matières composites à poids moléculaires élevés sont évidentes. Cependant, le module de traction, l'allongement par traction, la résistance aux chocs, l'indice de résistance et la température de distorsion thermique de la masse composite de l'exemple 1 sont égaux ou supérieurs à ceux de l'exemple 2. En particulier, la résistance aux chocs et l'indice de résistance de la matière de l'exemple 1 sont considérablement supérieurs à ceux de l'exemple 2. La masse composite résineuse à faible poids moléculaire, renforcée par un renforcement par des fibres longues et conformée par étampage de la feuille préchauffée dans une presse à froid, serait ainsi jugée plus que convenable pour des applications de chocs élevés, de support de charges ou de construction, par opposition aux connaissances que l'on avait précédemment dans la technique.

TABLEAU 1

	Exemple 1	Exemple 2
Poids moléculaire du polymère -----	4.500	43.000
Teneur en verre (% en poids) -----	40	40
5 Résistance à la traction (kg/cm^2) -----	1.194	2.115
Module de traction ($\text{kg}/\text{cm}^2 \times 10^{-5}$) -----	0,67	0,70
Allongement final par traction (%) -----	2,1	3,5
Résistance à la flexion (kg/cm^2) -----	1.778	3.010
Module de flexion ($\text{kg}/\text{cm}^2 \times 10^{-5}$) -----	0,65	1,19
10 Résistance aux chocs Izod (kgm/cm d'en- taille) -----	0,93	0,19
S^2I ($\text{m.kg}^3.\text{cm}^{-5}$) $\times 10^{-2}$ -----	29.790	15.580
Température de distorsion thermique sous 18,5 kg/cm^2 --	215°C	215°C

EXEMPLE 3

15 De l' ϵ -caprolactame a été polymérisé dans un récipient de
réaction fermé, à la manière ordinaire bien connue des chimistes
expérimentés dans la technique. La polymérisation a été arrêtée a-
près un temps de séjour relativement court et le poids moléculaire
20 moyen en poids du polymère a été déterminé (par des techniques de
viscosimétrie en solution diluée) comme étant approximativement
4.300. Ce polymère a été lavé et séché et utilisé dans la prépara-
tion de feuilles composites renforcées par du verre, tel que décrit
dans l'exemple 1. Les propriétés mécaniques pour les échantillons
pris à partir d'objets conformés à la manière décrite dans l'exem-
25 ple 1 sont présentées dans le tableau 2.

EXEMPLE 4 - COMPARATIF

Une feuille de nylon 6 de poids moléculaire élevé, ren-
forcée par des fibres de verre courtes, a été préparée de la même
manière que celle décrite dans l'exemple 2, sauf que le renforce-
30 ment de verre ne constituait que 20 % en poids de la masse compo-
site. Le poids moléculaire moyen en poids a été déterminé à nouveau
comme étant 43.000. Comme dans l'exemple 2, ces feuilles ne pouvai-
ent pas être formées à la manière décrite selon la présente inven-
tion, parce que la feuille se désintégrait par le chauffage et ne
35 pouvait pas être transférée au moule. De ce fait, les échantillons
expérimentaux ont été à nouveau coupés à partir des feuilles com-
posites initiales moulées par compression. Les propriétés mécani-
ques sont présentées dans le tableau 2, où elles sont comparées à
la matière renforcée par les fibres longues à poids moléculaire
40 faible selon la présente invention, tel que décrit dans l'exemple 3.

Les résultats présentés dans le tableau 2 sont qualitativement semblables à ceux présentés dans le tableau 1. Certaines propriétés de la matière de l'exemple 4 sont supérieures à celles de l'exemple 3, tandis que certaines autres propriétés mécaniques de la matière de l'exemple 3 sont plus élevées. D'une importance toute particulière, on doit noter que la résistance aux chocs, l'indice de résistance et la température de déviation thermique de la matière de l'exemple 3 d'un poids moléculaire de 4.300 sont fortement supérieurs aux propriétés correspondantes de l'exemple 4. On peut voir d'après les résultats que globalement la matière de l'exemple 3 est essentiellement adéquate pour des applications où seules des matières à poids moléculaires supérieurs ont été utilisées au préalable.

TABLEAU 2

	Exemple 3	Exemple 4
Poids moléculaire du polymère -----	4.300	43.000
Teneur en verre (% en poids) -----	20	20
Résistance à la traction (kg/cm ²) -----	518	1.120
Module de traction (kg/cm ² x 10 ⁻⁵) -----	0,042	0,315
Allongement final par traction (%) -----	1,33	3,5
Résistance à la flexion (kg/cm ²) -----	1.197	1.890
Module de flexion (kg/cm ² x 10 ⁻⁵) -----	0,34	0,63
Résistance aux chocs Izod (kgm/cm d'entaille) -----	0,53	0,07
S ² I (m.kg ³ .cm ⁻⁵) x 10 ⁻² -----	7.714	2.421
Température de distorsion thermique sous 18,5 kg/cm ²	215°C	210°C

EXEMPLE 5

Du polycaprolactame d'un poids moléculaire moyen en poids de 16.000 a été mélangé avec des fibres d'amiante courtes, c'est-à-dire des fibres dont la longueur n'était pas supérieure à 40 fois le diamètre. 2.500 grammes d'amiante ont été mélangés avec 7.500 g de la polyamide et mélangés à l'état de masse fondue dans le dispositif d'extrusion. 8.000 grammes de ce mélange produit de charge-polymère ont été combinés alors avec 2.000 g de fibres de verre d'une longueur de 7,6 cm, à la manière décrite dans l'exemple 1, pour former une feuille composite d'une composition en poids respectivement égale à 55/25/20 concernant les composants polyamide/amiante/fibres de verre.

Cette matière a été préchauffée et conformée dans un moule froid, à la manière décrite dans l'exemple 1. Les propriétés mé-

caniques des échantillons expérimentaux de cette matière sont présentées dans le tableau 3.

TABLEAU 3

	Exemple 5
5 Poids moléculaire du polymère -----	15.000
Composition (polyamide/amiante/fibre de verre) -----	55/25/20
Résistance à la traction (kg/cm^2) -----	434
Module de traction ($\text{kg}/\text{cm}^2 \times 10^{-5}$) -----	1,01
Allongement final par traction (%) -----	0,45
10 Résistance à la flexion (kg/cm^2) -----	1.163
Module de flexion ($\text{kg}/\text{cm}^2 \times 10^{-5}$) -----	0,74
Résistance aux chocs Izod (kgm/cm d'entaille) -----	0,38
S^2I ($\text{m.kg}^3.\text{cm}^{-5}$) $\times 10^{-2}$ -----	3.400
Température de distorsion thermique sous $1,5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ -----	218°C
15 Une comparaison entre les propriétés de la matière de l'exemple 5 et celle de l'exemple 3 peut être faite, puisque ces deux matières contiennent 20% de renforcement par des fibres de verre longues. L'inspection des résultats montre la validité de cette comparaison, car les propriétés des deux matières sont semblables d'une	
20 manière surprenante. Les exceptions principales sont les modules de traction et de flexion de la matière de l'exemple 5, qui sont supérieurs à ceux de l'exemple 3. C'est évidemment un résultat du chargement total (produit de charge plus fibre) supérieur pour la matière de l'exemple 5. Cette augmentation de module entraîne un	
25 aspect cassant qui, de manière correspondante, diminue légèrement la résistance aux chocs d'une valeur de $0,53 \text{ kgm}/\text{cm}$ d'entaille dans l'exemple 3 à $0,38 \text{ kgm}/\text{cm}$ d'entaille dans l'exemple 5.	

EXEMPLE 6

Une feuille composite et stratifiée à trois couches a été
 30 préparée par moulage par compression de chacune des couches à trois composants, tel que souligné dans l'exemple 1. Les couches supérieure et inférieure, chacune ayant une épaisseur de $0,84 \text{ mm}$, étaient une matière renforcée par des fibres longues, à remplissage d'amiante, de l'exemple 5. La matière centrale du noyau était un nylon
 35 6 de poids moléculaire élevé standard, d'un poids moléculaire moyen en poids de 29.000, sans aucun produit de charge et d'une épaisseur de $0,85 \text{ mm}$. Les trois feuilles ont été juxtaposées dans l'ordre mentionné et fondues ensemble à 255°C et sous une pression de $3,5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ entre les plaques d'une presse à moulage par compression.
 40 Cette masse composite stratifiée a été alors préchauffée dans

un four à infrarouge jusqu'à 260°C pendant deux minutes, transférée dans la presse d'étampage à froid et étampée pour former une coupelle cylindrique d'une profondeur de 5 cm et d'un diamètre de 12,7 cm, tel que décrit au préalable. Cette matière pouvait être
5 ainsi conformée même sans le renforcement par des longues fibres dans la section de noyau, puisque cette section était supportée durant le stade de préchauffage par les couches extérieures renforcées. Les propriétés de cette feuille stratifiée étaient comparables aux propriétés de la matière de l'exemple 5.

10 L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en unités métriques.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire
15 susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDEICATIONS

- 1 - Composition de feuille pouvant être formée et pouvant être chauffée au-dessus de la température de distorsion thermique de la matrice de polymère, tout en conservant son intégralité en tant que feuille, et conformée dans un dispositif de conformation qui est maintenu à la température ambiante, caractérisée en ce qu'elle comprend des polymères ou des copolymères d'amides dont au moins 30 % sont constitués par une amide, ces polymères ou ces copolymères ayant un poids moléculaire moyen compris entre environ 3.000 et 25.000, ces polymères ou ces copolymères incorporant environ 10 % à environ 75 % de fibres de verre, sensiblement la totalité de cette fibre ayant une longueur minima d'environ 3,8 cm.
- 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère d'amide est du nylon 6.
- 3 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère d'amide est du nylon 6,6.
- 4 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, un produit de charge en quantité allant d'environ 1 % à environ 50 %.
- 5 - Procédé de fabrication d'articles conformés, caractérisé en ce qu'il consiste :
- a) à préchauffer une feuille se composant essentiellement d'une qualité de polyamide non destinée au moulage, dont le poids moléculaire moyen en poids est inférieur à 25.000, renforcée par une phase de renforcement fibreuse cohérente, dont les fibres individuelles ont une longueur d'au moins environ 3,8 cm, jusqu'à une température comprise entre le point de ramollissement et 280°C ;
- b) à placer la feuille préchauffée dans le dispositif de conformation, dont les parties de moulage sont maintenues à la température ambiante et pas à plus d'environ 10°C au-dessus de la température de transition à l'état vitreux du polymère de base ;
- c) à conformer la feuille et à retirer l'article conformé du dispositif de conformation, après que l'article conformé s'est refroidi suffisamment pour conserver la forme qui lui est conférée.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère est du nylon 6.
- 7 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère est du nylon 6,6.

8 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère de base est un mélange ou un copolymère de nylon 6, de nylon 6,6 ou de copolymères amide-ester ou d'autres copolymères ou d'autres mélanges dans lesquels la polyamide forme au moins 50 %
5 du poids total du polymère.

9 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère de polyamide renforcé par du verre est chargé avec une matière à fibres courtes ou non fibreuse, choisie dans le groupe se composant d'amiante, de talc, de mica, d'alumine, de carbonate de calcium, de sphères de verre, de carbone, d'argile ou de produits de charge semblables, en quantité allant de 10 à 60 % par
10 rapport au poids de la polyamide.

10 - Feuille résineuse à résistance aux chocs élevée transformée en objets conformés, caractérisée en ce que la feuille con-
15 formée est un stratifié, dont au moins une des couches est formée par la matière selon la revendication 1 et dont les autres couches sont formées d'un polymère non chargé ou d'un polymère chargé par un minéral, qui peut être un polymère du type polyamide.

72 38672

PL.I/1

2158422

